

優先権主張	
出願国	ドイツ連邦共和国
出願日	昭和51年8月20日
出願番号	第2538370.4号
出願日	年 月 日
出願番号	年 月 日
出願日	年 月 日
出願番号	年 月 日



(4,000円)

特 許 願

昭和51年8月18日

特許庁長官 片山 昌 殿

- 発明の名称
ペンノセイヤンゴ
反応性基含有ポリクロロブレンの
ラテックス
ポリクロロブレン
- 発明者
氏名 ハンス・ユルゲン・ベツナルク 600000000000
住所 ドイツ連邦共和国ベルリン88・ビルドプラット 7
- 特許出願人
氏名 ハンス・ユルゲン・ベツナルク 600000000000
住所 ドイツ連邦共和国ベルリン88・ビルドプラット 7
名称 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
(氏名)
代表者 ヨゼフ・シュトゥツアハフゼン
国籍 ドイツ連邦共和国
- 代理人 〒107
住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自転車会館
氏名 (6078) 井上士 小田 島 平 吉
電話 585-2256 (600000000000)

明 細 書

1. 【発明の名称】

反応性基含有ポリクロロブレンの酸化ラテックス

2. 【特許請求の範囲】

クロロブレンをオレフィン性不飽和モノカルボン酸またはジカルボン酸と共重合させて反応性基を含有するポリクロロブレンの酸化ラテックスを製造する方法において、モノマー混合物100重量部当たり水75～95重量部及び酸性及び中性のpH領域で活性のイオン性乳化剤3～6重量部を用い、所量に反応性基と共に非イオン性乳化剤0.5～6重量部及びその他の界面活性物質0.2～2重量部を用い、重合をpH≤7において温度30～70℃でモノマー転化率が少くとも90%に達するまで実施することを特徴とする方法。

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-27494

③公開日 昭52.(1977) 3.1

②特願昭 51-97827

②出願日 昭51.(1976) 8.18

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 7455 45
6779 45 7342 45
6746 48
7202 48

⑤日本分類

26B)C122.1
25(B)B221.2
25(B)A121.16
26B)C15
26B)A151

⑤Int.Cl²

C08F236/18
C08F 2/2211
(C08F236/18
C08F220/00)
C08L 13/02

3. 【発明の詳細な説明】

本発明は、クロロブレンをオレフィン性不飽和カルボン酸と、水性乳剤中でpH≤7において公知の乳化剤及びラジカル開始剤の存在下に、共重合させることによつて、反応性基を含有する酸化されたポリクロロブレン・ラテックスを製造する方法に関する。

反応性基を有しないポリクロロブレン・ラテックスのフィルムは、所望の有用な物理性を有するためには、加硫剤の存在下に高温において、酸化亜鉛及び酸化マグネシウムで架橋されなければならない。

これに反し、反応性基を含有するポリクロロブレン・ラテックスのフィルムは、室温の如き低い温度で酸化亜鉛及び酸化マグネシウムによつて、加硫工程における如く架橋することができる。

反応性基を含有するポリクロロブレン・ラテックス

クスは従来知られている。それらの製造はドイツ特許公告第 1,103,569 号に記載されている。しかしこの方法においては、共重合反応のモノクロロブレンとエチレン性不飽和カルボン酸の他に更に別のモノマー例えばブタジエンを加えなければならぬ。このようなラテックスの使用法例えばフィルム及び被覆の形成法もまた文献中に記載されている。(H. Esser: *Baypren-Latices und ihre industriellen Anwendungen; Gummi, Asbest, Kunststoffe*, 1978, Nos. 5-7, pages 894-998, 494-508, 574-582 参照。)

この種のラテックスの加工に必要な固形分含量は、約 50 重量%に達する。(Bayer-Handbuch für die Gummi-Industrie, 1971, 209 頁以降、発行者 Bayer AG, Leverkusen 参照。)

な供用物性を有する反応性基官有ポリクロロブレン・ラテックスを一段工程で製造しうる方法を見出すことが要望されていた。

上記ドイツ特許公告第 1,103,569 号は、クロロブレンとオレフィン性不飽和カルボン酸との共重合は極めて激しい反応であつても大の発熱効果を生ない従つてその制御が困難であることを記述している。今回この共重合反応は、注意深く配合された乳濁液成分の処方を用いることにより、容易に制御され何ら問題を起すことなく、それと同時に使用水量を減じ且つモノマーの転化率を増大せしめつつ、実施しうるが見出された。この方法によれば、所しく良好な供用物性を有する再現性ある製品を得ることが可能である。

本発明は、クロロブレンをオレフィン性不飽和モノカルボン酸もしくはジカルボン酸と共重合させることにより機能化された反応性基官有ポリクロ

特開 昭 52-27494 (2)

上記ドイツ特許公告第 1,103,569 号記載の方法によれば、固形分含量が最高で 44 重量%のラテックスを得ることができるだけである。従つてこのラテックスは、公明の方法例えばドイツ特許明細書第 727,584 号、英國特許明細書第 882,285 号または米国特許明細書第 2,405,724 号に記載される方法によつて濃縮されなければならない。

従つて、機能化ラテックスの製造工程は二段階工程になる。

反応下の発熱によるラテックスの濃縮は、ラテックスが非常に多く発熱するため、その制御が困難である。「クリーム」(creaming)法においては、固形分含量が 4 重量%までにもなる「乳液」(serum)が生成され、その安全な除去は困難で且つ高価につく。これらの理由によつて、固形分含量が 50 重量%以上であり且つ同じく有用

ロブレン・ラテックスを製造する方法であつて、モノマー混合物 100 重量部当り、水 75-95 重量部、酸主及び中位の pH 領域で活性のイオン性乳化剤 8-6 重量部、及び好適に選じ非イオン性乳化剤 0.5-6 重量部ならびにその他の界面活性物質 0.2-2 重量部を用い、重合を pH ≤ 7 で 4 度 30-70°C においてモノマーの転化率が少くとも 90%に達するまで実施することを特徴とする方法である。

クロロブレンと共重合可能なオレフィン性カルボン酸の例はアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸及びビニル酢酸であり、モノマー 100 重量部当り 0.5-10 重量部の量で用いられる。ここに「モノマー」とはクロロブレンと該オレフィン性不飽和カルボン酸との合計重量部に関するものである。

オレフィン性不飽和のモノカルボン酸を用いる

ことが好ましく、特にアクリル酸及びメタクリル酸を用ゐることが好ましい。

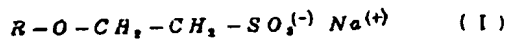
第三の共重合性モノマーの存在は本発明方法を実施するのに必ずしも必要ではない。しかし所望に応じ更に別のモノマーを用ゐてもよいことはもちろんである。

重合は公知の乳化重合方式により連続的にまたはバッチ式に行なわれる。

乳化剤の使用量は、重合反応中の乳化液の安定性及び粘度、生成ラツクスのコロイド安定性、及び重合過程で生成される凝固物の量によつて調整される。

イオン性乳化剤の例は、硫酸誘導体及びりん酸誘導体のアルカリ金属塩例えばナトリウムもしくはカリウムの塩である。具体例として次のものが挙げられる。炭素原子数8～20のアルキル基を有するアルキルスルホネート、炭素原子数1～

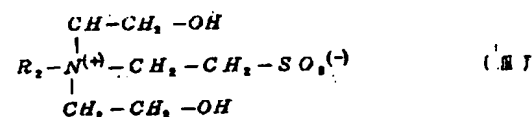
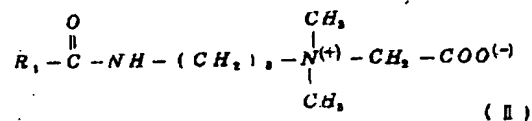
20のアルキル基を有するアルキル化ベンゼンスルホネート、炭素原子数5～20のアルコール成分とのスルホコハク酸エステル、アミド及びアミドエステル、式(Ⅰ)



(式中RはC₁～C₂₀、アルキル)

ジセチオネート、及び炭素原子数8～20のアルコール成分とのアルキル硫酸またはモノアルキルもしくはジアルキルりん塩のアルカリ金属塩。

また例えば下記式(Ⅱ)及び(Ⅲ)に相当するベタインを使用することもできる。



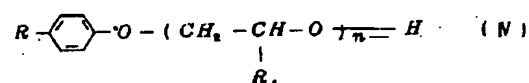
(式中R₁及びR₂はC₁～C₂₀、アルキル)

イオン性乳化剤の所要量は、使用化合物の有効性に従つて、モノマー100重量部当り8～6重量部の範囲内で変化するが、3～4重量部が好ましい。

主乳化剤であるイオン性乳化剤の効果は、特に非イオン性化合物の0.5～6重量部を添加することによつて改善される。

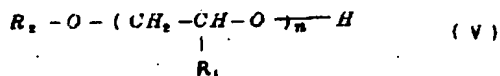
特に、次の化合物がその例として挙げられる。

α) 下記式(Ⅳ)及び(Ⅴ)に相当するエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドと置換されたフェノール及びアルコールとの付加物：



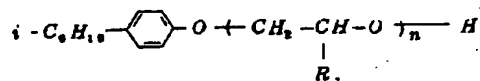
(式中Rは分枝及び/又は非分枝C₁～C₂₀、アルキル基、またはフェニル基及び/又はC₁

～C₁₀のアルキル基の一方はそれ以上で置換されたフェニル基を被つし、R₁は水素原子またはメチル基を被つし、nは1～80の数である。)

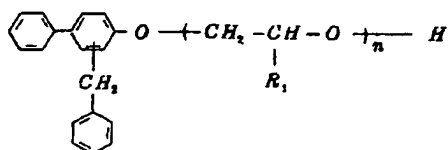


(式中R₂は炭素原子10～80を有する分枝及び/又は非分枝の飽和及び/又は不飽和のアルキル基を被つし、R₁及びnは上記の通りである。)

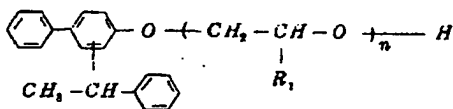
特に下記の化合物が挙げられる：



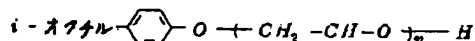
n=2～80；



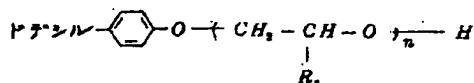
$n = 2 \sim 80$;



$n = 2 \sim 80$;

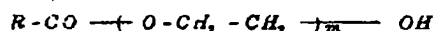


$n = 2 \sim 80$;



$n = 2 \sim 80$;

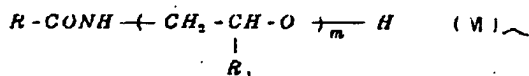
c) 次式に相当する脂肪酸ポリオキソアルキレート:



(式中 R は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ 、または $\text{C}_{n_1}\text{H}_{2n_1-1}$ を表わし、ここに n は 6 ~ 25、 n_1 及び n_2 は 9 ~ 28 の数であり、 m は 1 ~ 80 の数である。)

脂肪酸の例としては、ラウリン酸、オレイン酸及びステアリン酸が挙げられる。

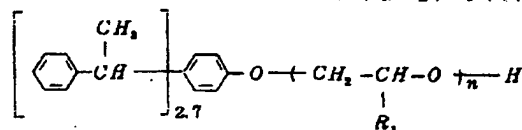
d) 式 (VI) に相当する脂肪酸アミドポリオキソアルキレート:



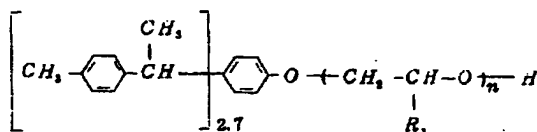
(式中 R は上記 c) において定義した通りであり、 n は 6 ~ 25、 m は 2 ~ 80 の数である。)

脂肪酸成分の例として、ステアリン酸、パルミチン酸及びオレイン酸が挙げられる。

特許 27494 (4)



$n = 2 \sim 80$;



$n = 2 \sim 80$;

b) アルキレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドとセチルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、デシルアルコールまたはオレイルアルコールとの反応生成物（いずれの場合もアルキレンオキサイドの単位は 2 ~ 80 である）。

上記各式において R_1 は水素またはメチルを換す。

上記の他に更に別の界面活性物質として、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物、ジアルキルナフタレンスルホネート、及びオキシジフェニルスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物を、モノマー 100 重量部当り 0.2 ~ 2.0 重量部、好ましくは 0.4 ~ 1.0 重量部の量で添加することができる。上記乳化剤及び界面活性物質はそれぞれ別々にまたは混合物として用いることができ、それらの量は上記特定範囲内に調整される。

共重合体の構造及び物性は、公知の性質例えばメルカプタン、キサントゲンジサルファイド、その他の化合物の添加によつて広い範囲内で変えることができる。

固形分含量の高いラテックスを製造するため、モノマーの全量 100 重量部当り 75 ~ 95 重量

部の水が用いられる。

使用する重合開始剤は塩基性を生成する公知の化合物であり、例えば過酸化水素、アルカリ金属のペルオキシ二硫酸塩、過硫酸の水溶液、有機過氧化物（例えば α -メンタンヒドロペーオキサイド）及び特に有利にはドイツ特許公告第1,097,689号によるホルムアミジンスルフィン酸である。

重合反応は30～70℃の範囲の温度で実施するが、好ましくは40～65℃の温度で行われる。

乳化液は7までのpHを有し、8～9.5のpH範囲が好ましい。重合過程におけるpHの変動は、例えばホスファートバッファーの如きバッファーを用いることにより抑制することができる。

いずれの場合も、モノマーは転化率が90%以上になるまで反応させる。97～99.8%の転化

率が好ましい。

未反応の有機化合物は、ラテックスから水蒸気蒸留、例えば絶対圧20トールの ϕ と50℃にかけると水蒸気蒸留によつて除去することができる。

本発明を次の実施例によつて説明するが、本発明はこれによつて限定されることはない。特に断りのない限り百分率はすべて重量百分率とする。

ラテックスの固形分含量は、揮発試料を真空乾燥管中で120℃に加熱し水分及びその他の揮発成分を除去することにより決定された。乾燥された試料の重量を測定し、固形分含量をもとの試料の重量を基準として算出する。

実施例 1

下記水生相(W)とモノマー相(M)とを乳化した。

水生相(W)：

脱塩水

85.0重量部

パラフィンスルホネート 3.0 重量部

ステアリアルアルコール1モルと
エチレンオキサイド20モルとの
付加物 1.0

ノニルフェノール1モルとエチレン
オキサイド20モルとの付
加物 0.8

ペルオキシ二硫酸カリウム 0.001

モノマー相(M)：

クロロブレン(フエノチアジン
100ppmで安定化) 98.0重量部

メタクリル酸(ヒドロキノン
メチルエーテル50ppmで安
定化) 2.0

n-ドデシルメルカプタン 0.8

乳化液を過蒸気雰囲気下に攪拌しつつ加熱した。反応は40℃で起り、冷却が必要であった。重合温度は40℃と44℃の間で変動し、重合体の含量は均一に増加した。重合反応は4時間後に終了した(水及び揮発成分の蒸発後ラテックスの濃度は

53.7%でありpHは5.8であった)。重合中凝固物は同様に生成されなかった。転化率は経時99%に達した。2ヶ月の放置後、ラテックスは何らコロイド不安定性または沈殿の傾向を示さなかった。

実施例 2

下記水生相(W)とモノマー相(M)とを乳化した：

水生相(W)：

脱塩水

85.0重量部

パラフィンスルホネート

3.5

ペルオキシ二硫酸カリウム

0.005

モノマー相(M)：

クロロブレン(フエノチアジン
100ppmで安定化) 98.0重量部

メタクリル酸(ヒドロキノン
メチルエーテル50ppmで安
定化) 2.0

n-ドデシルメルカプタン

0.2 重量部

乳化液を減圧雰囲気下に攪拌しつつ40℃に加
熱した。ホルムアミジンスルフィン酸の2.5%水
溶液の少量添加に続いて反応が初まり、温度は
48℃に上昇した。反応温度を、冷却及び活性化
剤の添加量等の調節により、45℃及び50℃
の間に維持した。反応は4.5時間後に終わった。蒸
発後の残量は52.5%に達し、pHは4.5であつ
た。凝固物は何ら生成されなかつた。2ヶ月の放
置後、ラテックスは何ら沈降またはコロイド不安
定性の徴向を示さなかつた。

実施例 8

下記の水性相(W)とモノマー相(M)とを乳
化した。

水性相(W)：

水	85.0 重量部
パラフィンスルホネート	3.5

量は54.1重量部でpH6.5であつた。反応中凝
固物は生成しなかつた。反応率は99%以上に達
した。2ヶ月放置後ラテックスは何ら沈降及びコ
ロイド不安定性の徴向を示さなかつた。

実施例 4

下記の水性相(W)とモノマー相(M)とを乳
化した。

水性相(W)：

水	85.0 重量部
パラフィンスルホネート	3.0
ステアリルアルコール1モルと エチレンオキサイド20モルと の付加物	1.0
i-ノニルフエノール1モルと エチレンオキサイド10モルと の付加物	0.8
ナフタレン-2-スルホン酸と ホルムアルデヒドとの縮合物	0.5
ペルオキソ二硫酸カリウム	0.01

特開 昭52-27494 (6)

ステアリルアルコール1モルと
エチレンオキサイド20モルと
の付加物 1.5 重量部

ナフタレンスルホン酸とホルム
アルデヒドとの縮合物 0.4

i-ノニルフエノール1モルと
エチレンオキサイド10モルと
の付加物 0.2

りん酸水素ナトリウム 0.25

りん酸二水素ナトリウム 0.25

ペルオキソ二硫酸カリウム 0.02

モノマー相(M)：

クロロブレン(フェノチアジン
100ppmで安定化) 96.0 重量部

メタクリル酸(ハイドロキノン
メチルエーテル50ppmで安
定化) 4.0

n-ドデシルメルカプタン 0.20

反応は実施例1記載と同じように起つた。反応
は3.5時間後に終わった。凝固されたラテックス濃

モノマー相(M)：

クロロブレン(フェノチアジン
200ppmで安定化) 99.0 重量部

メタクリル酸(ハイドロキノン
メチルエーテル50ppmで安
定化) 1.0

n-ドデシルメルカプタン 0.80

反応は実施例1記載と同じように行なわれた。
沈降は何ら生じなかつた。反応は2時間後に終り、
凝固物の濃度は54.2重量部に達し、pH5.0で
あつた。2ヶ月放置後ラテックスは何ら沈降また
はコロイド不安定性の徴向を示さなかつた。

実施例 5

下記の水性相(W)とモノマー相(M)とを乳
化した。

水性相(W)：

水	83.0 重量部
イソドデシルベンゼンスルホネート	3.0

ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物	0.5 重量部
イソニルフェノール 1 モルとエチレンオキサイド 10 モルとの付加物	0.2
ペルオキシ二硫酸カリウム	0.001

3.8 であつた。重合中凝縮物は同様に生成しなかつた。2 ヶ月放置后ラテックスは同様に沈降またはコロイド不安定性の傾向を示さなかつた。

モノマー相 (M) :

クロロブレン (フェノチアジン 100 ppm で安定化)	7.0 重量部
アクリル酸 (ハイドロキノンメチルエーテル 150 ppm で安定化)	3.0
n-ドデシルメルカプタン	0.15

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト
代理人 弁護士 小田島 平 吉

乳化液を真空蒸留瓶下に撹拌しつつ 40℃ に加熱した。重合はホルムアルデヒドスルフィン酸 2.5 重量部の添加に続いて初まつた。温度が 50℃ に上昇する反応が終まつた後、活性剤溶液を滴加して温度を 45℃ 付近に保つた。反応は 8 時間後に終つた。蒸留後の濃度は 55.8 重量% で、pH

5. 添付書類の目録

1. 明 細 書	1 通
図 面	1 通
2. 委任状及びその訳文	各 1 通
譲渡証書及びその訳文	各 1 通
国籍及び法人証明書並びにこれらの訳文	各 1 通
3. 優先権証明書及びその訳文	各 1 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

姓 名
氏 名
住 所
氏 名
住 所
氏 名
住 所
氏 名

(2) 特 許 出 願 人

住 所
名 称
(氏名)
代表者
国 籍

(3) 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日本自転車会館
氏 名

THIS PAGE BLANK (USPTO)